

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-009871

[ST.10/C]:

[JP2001-009871]

出 願 人

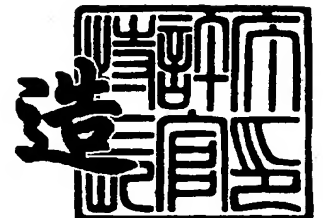
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001495

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF835787

【提出日】 平成13年 1月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/11  
B41C 1/055 501

【発明の名称】 平版印刷版原版

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 寺岡 克行

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800463

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム板に陽極酸化皮膜を設けてなるアルミニウム支持体上に、平均粒径  $8 \sim 800 \text{ nm}$  の粒子からなる粒子層、および、赤外線レーザー露光により画像形成することができる感熱層をこの順に有する平版印刷版原版。

【請求項 2】

前記陽極酸化皮膜の空隙率が、 $20 \sim 70 \%$  である請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 3】

前記粒子の熱伝導率が、 $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以下である請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記粒子層が、前記アルミニウム支持体を平均粒径  $8 \sim 800 \text{ nm}$  の親水性粒子を含有する電解液を用いて電解処理することにより得られる粒子層である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線レーザーで記録することができる平版印刷版原版に関し、詳しくは、赤外線レーザー露光により画像形成することができる感熱層を有する平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿等を直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版する技術が注目されている。

このような画像形成材料としては、感熱層中に存在する赤外線吸収剤がその光

熱変換作用を発現し露光により発熱し、その熱により感熱層の露光部分がアルカリ可溶化しポジ画像を形成するいわゆるサーマルタイプのポジ型平版印刷版原版や、その熱によりラジカル発生剤や酸発生剤がラジカルや酸を発生させ、それによりラジカル重合反応や酸架橋反応が進行して不溶化しネガ型画像を形成するサーマルタイプのネガ型平版印刷版原版が挙げられる。即ち、このようなサーマルタイプの画像形成においては、レーザー光照射によって感熱層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こすのである。

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体では、支持体の熱伝導率が感熱層に比べ極めて高いため、感熱層と支持体との界面付近で発生した熱は、画像形成に十分使用されないうちに支持体内部に拡散してしまい、その結果、感熱層支持体界面では次のようなことが起こる。

## 【 0 0 0 4 】

まず、ポジ型感熱層においては、熱が支持体内部に拡散してアルカリ可溶化反応が不十分となると、本来の非画像部分に残膜が発生してしまうという低感度の問題があり、これはポジ型感熱層の本質的問題となっている。

また、このようなサーマルポジタイプの平版印刷版原版においては、光熱変換機能を有する赤外線吸収剤が必須であるが、これらは分子量が比較的大きいため溶解性が低く、また、陽極酸化により生じたミクロな開口部に吸着して除去しにくいいため、アルカリ現像液による現像工程において、残膜が発生しやすいという問題もある。

## 【 0 0 0 5 】

一方、ネガ型感熱層においては、熱が支持体内部に拡散して感熱層支持体界面付近での感熱層の現像液不溶化が不十分になると、本来画像部となるべき部分で画像が十分にできずに現像時に流れてしまったり、たとえ画像様に形成できたとしても印刷時に容易に画像がはく離してしまったりするという問題がある。

## 【 0 0 0 6 】

また、近年、露光後、そのまま印刷機に装着して印刷することができる平版印刷版原版について、多数の研究がなされ、種々の提案がなされている。例えば、

熱による微粒子の合体で画像を形成する平版印刷版原版が提案されている。

しかしながら、そのような平版印刷版原版においては、アルミニウム支持体に熱が逃げるため感度が低いという問題や、微粒子の合体が不十分である場合、感熱層の画像部の強度が弱くなるために、耐刷性が不十分となるという問題があった。

#### 【0007】

これらの問題に対処するため、感熱層で発生した熱がアルミニウム支持体に拡散することを抑制する観点から、陽極酸化皮膜のマイクロポアを大きくする試みがなされている。

また、同様の観点から、アルミニウム板に陽極酸化皮膜を設けてなるアルミニウム支持体を、熱水または無機塩もしくは有機塩を含む熱水溶液へ浸せきする方法、水蒸気浴に曝す方法等によって、マイクロポアを封孔する試みがなされている。

しかしながら、陽極酸化皮膜のマイクロポアを大きくする方法では、感度および耐刷性は向上するが、耐汚れ性が劣化してしまう。ここで、耐汚れ性とは、印刷途中で印刷を中断し、平版印刷版を印刷機上で放置した状態から印刷を再開した場合に、非画像部に汚れが発生しにくい性質をいう。一方、マイクロポアを封孔する方法では、耐汚れ性は向上するが、感度および耐刷性が劣化してしまう。したがって、いずれにおいても、十分満足のいくレベルには到達できていない。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、熱を効率よく画像形成に利用することができ、高感度で耐刷性に優れ、かつ、非画像部の汚れの発生が抑制された平版印刷版原版を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、サーマルタイプの平版印刷版原版において、陽極酸化皮膜と感熱層との間に特定の粒子層を設けることにより、熱を効率よく画像形成に利用することができ、高感度で耐刷性に優れ

、かつ、非画像部の汚れの発生が抑制されることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、アルミニウム板に陽極酸化皮膜を設けてなるアルミニウム支持体上に、平均粒径  $8 \sim 800 \text{ nm}$  の粒子からなる粒子層、および、赤外線レーザー露光により画像形成することができる感熱層をこの順に有する平版印刷版原版を提供する。

#### 【0010】

図1は、本発明の平版印刷版原版の断面模式図である。図1に示すように、本発明の平版印刷版原版1は、アルミニウム板2に陽極酸化皮膜3を設けてなるアルミニウム支持体4上に、平均粒径  $8 \sim 800 \text{ nm}$  の粒子からなる粒子層5および所定の感熱層6をこの順に有する。陽極酸化皮膜3に存在するマイクロポア7は粒子層5によりふさがれているが、内部に空隙を有している。従来行われている封孔処理の場合には、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアはペーマイト等により充填され、ほとんど空隙がなくなってしまうが、本発明はマイクロポアの内部に空隙を有する点で大きく異なる。

本発明の平版印刷版原版は、上記構造を採ることにより、粒子層による断熱効果とマイクロポアの空隙による断熱効果とを併有することができるため、感熱層からアルミニウム支持体への熱拡散が十分に抑制され、熱が効率よく画像形成に利用される。したがって、本発明によれば、高感度で耐刷性に優れ、かつ、非画像部の汚れの発生が抑制された平版印刷版原版が実現される。

#### 【0011】

本発明の平版印刷版原版においては、前記陽極酸化皮膜の空隙率が、 $20 \sim 70\%$ であるのが好ましい。

#### 【0012】

前記粒子の熱伝導率が、 $60 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$  以下であるのが好ましい。

#### 【0013】

前記粒子層が、前記アルミニウム支持体を平均粒径  $8 \sim 800 \text{ nm}$  の親水性粒子を含有する電解液を用いて電解処理することにより得られる粒子層であるのが好ましい。

#### 【0014】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

## [アルミニウム支持体]

## ＜アルミニウム板（圧延アルミ）＞

本発明の平版印刷版原版に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属、即ち、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートされまたは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙を用いることもできる。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートを用いることもできる。

## 【0015】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる各種の基板またはアルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる層を有する各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。

## 【0016】

本発明においては、純アルミニウム板を用いるのが好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材もの、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A3005、国際登録合金 3103A等のアルミニウム合金板を適宜利用することができる。また、本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

## 【0017】



本発明の平版印刷版原版に用いられるアルミニウム支持体は、上記アルミニウム板に陽極酸化皮膜を設けて得られるが、このアルミニウム支持体の製造工程には、陽極酸化処理以外の各種の工程が含まれていてもよい。

#### 【 0 0 1 8 】

##### <粗面化処理（砂目立て処理）>

上記アルミニウム板は、より好ましい形状に砂目立て処理される。砂目立て処理方法は、特開昭 5 6 - 2 8 8 9 3 号公報に開示されているような機械的砂目立て（機械的粗面化）、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、塩酸電解液中または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法を用いることができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせで用いることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

中でも、本発明に好適に用いられる砂目表面を作る方法は、塩酸電解液中または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法である。好ましい電気量は、陽極時電気量  $50 \sim 400 \text{ C/dm}^2$  である。更に具体的には、例えば、0.1～50 質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中で、温度  $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間 1 秒～30 分、電流密度  $10 \sim 100 \text{ A/dm}^2$  の条件で直流または交流を用いて行われる。電気化学的粗面化によれば、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感熱層と基板との密着性を向上させる上でも好適である。

#### 【 0 0 2 0 】

この粗面化により、平均直径約  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  のクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム板の表面に  $30 \sim 100\%$  の面積率で生成することができる。設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れにくさおよび耐刷力を向上する作用を有する。電気化学的処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できる

ことは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さは、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠してカットオフ値 0. 8 mm、評価長さ 3. 0 mm で測定した算術平均粗さ (R a) が、0. 2 ~ 0. 7  $\mu$  m であるのが好ましい。上記電気化学的粗面化は、異なる条件の電気化学的粗面化や、機械的粗面化と組み合わせることもできる。

## 【 0 0 2 1 】

## ＜エッチング処理＞

このように砂目立て処理されたアルミニウム板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。

酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることによりこの問題点を改善できる。

本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。

アルカリエッチング処理の条件は、特に限定されないが、アルカリの濃度は 1 ~ 5 0 質量% であるのが好ましく、アルカリの温度は 2 0 ~ 1 0 0  $^{\circ}$ C であるのが好ましく、アルミニウムの溶解量は 0. 0 1 ~ 2 0 g / m<sup>2</sup> であるのが好ましく、0. 1 ~ 5 g / m<sup>2</sup> であるのがより好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

エッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。特に、電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭 5 3 - 1 2 7 3 9 号公報に記載されているような 5 0 ~ 9 0  $^{\circ}$ C の温度の 1 5 ~ 6 5 質量% の硫酸と接触させる方法および特公昭 4 8 - 2 8 1 2 3 号公報に記載されているようにアルカリエッチングする方法が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

## ＜陽極酸化処理＞

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは2種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すとアルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

## 【0024】

この際、少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第2、第3の成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、0～10000ppm程度の濃度で含まれていてもよい。

## 【0025】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温-5～70℃、電流密度0.5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10～200秒であるのが適当である。

これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化する方法、米国特許第3,511,661号明細書に記載されている、リン酸を電解浴として陽極酸化する方法が特に好ましい。

## 【0026】

本発明においては、陽極酸化皮膜の量は1～10g/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。1g/m<sup>2</sup>未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、10g/m<sup>2</sup>を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、1.5～7g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましく、2～5g/m<sup>2</sup>であるのが特に

好ましい。

【0027】

本発明においては、陽極酸化皮膜の空隙率が、20～70%であるのが好ましく、30～60%であるのがより好ましく、40～50%であるのが特に好ましい。陽極酸化皮膜の空隙率が20%以上であると、アルミニウム支持体への熱拡散の抑制が十分となり、高感度化の効果が十分に得られる。陽極酸化皮膜の空隙率が70%以下であると、非画像部に汚れが発生する問題がより起こりにくくなる。

【0028】

＜ポアワイド処理＞

以上のようにして陽極酸化皮膜を設けてなるアルミニウム支持体は、必要に応じて、陽極酸化皮膜の空隙率を好適範囲に調整する目的で、ポアワイド処理を行ってもよい。

この処理は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの径を、例えば、8～500nm、好ましくは10～150nmに調整するために、酸水溶液またはアルカリ水溶液に浸せきすることによって行われる。

酸水溶液としては、硫酸、リン酸またはこれらの混合物の水溶液が好ましい。酸水溶液の濃度は10～500g/Lであるのが好ましく、20～100g/Lであるのがより好ましい。酸水溶液の温度は、10～90℃であるのが好ましく、40～70℃であるのがより好ましい。酸水溶液への浸せき時間は、10～300秒であるのが好ましく、30～120秒であるのがより好ましい。

アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムまたはこれらの混合物の水溶液が好ましい。アルカリ水溶液のpHは11～14であるのが好ましく、11.5～13.5であるのがより好ましい。アルカリ水溶液の温度は、10～90℃であるのが好ましく、20～60℃であるのがより好ましい。アルカリ水溶液への浸せき時間は、5～300秒であるのが好ましく、10～60秒であるのがより好ましい。

【0029】

〔粒子層〕

### ＜粒子層の形成＞

以上のようにして得られたアルミニウム支持体上には、平均粒径8～800 nm、好ましくは平均粒径10～500 nm、より好ましくは平均粒径10～150 nmの粒子からなる粒子層が設けられる。粒子の平均粒径が8 nm以上であると、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの内部に粒子が入り込んでしまうおそれが少なく、高感度化の効果が十分に得られる。粒子の平均粒径が800 nm以下であると、感熱層との密着性が十分となり、耐刷性が優れたものとなる。粒子層の厚さは、8～800 nmであるのが好ましく、10～500 nmであるのがより好ましい。

### 【0030】

本発明に用いられる粒子は、熱伝導率が60 W/(m・K)以下であるのが好ましく、40 W/(m・K)以下であるのがより好ましく、0.3～10 W/(m・K)以下であるのが特に好ましい。熱伝導率が60 W/(m・K)以下であると、アルミニウム支持体への熱拡散の抑制が十分となり、高感度化の効果が十分に得られる。

### 【0031】

粒子層を設ける方法は、特に限定されないが、アルミニウム支持体を平均粒径8～800 nmの親水性粒子を含有する電解液を用い、直流または交流を用いて電解処理する方法が好ましい。上記電解処理に用いられる交流電流の波形としては、サイン波、矩形波、三角波、台形波等が挙げられる。また、交流電流の周波数は、電源装置を製作するコストの観点から、30～200 Hzであるのが好ましく、40～120 Hzであるのがより好ましい。交流電流の波形として台形波を用いる場合、電流が0からピークに達するまでの時間 $t_p$ はそれぞれ0.1～2 msecであるのが好ましく、0.3～1.5 msecであるのがより好ましい。上記 $t_p$ が0.1 msec未満であると、電源回路のインピーダンスが影響し、電流波形の立ち上がり時に大きな電源電圧が必要となり、電源の設備コストが高くなる場合がある。

親水性粒子としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$  および $ZrO_2$  を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いるのが好ましい。電解液は、例えば、前記

親水性粒子を含有量が全体の0.01~20質量%となるように、水等に懸濁させて得られる。電解液は、電荷をプラスまたはマイナスに帯電させるために、例えば、硫酸を添加するなどして、pHを調整することもできる。電解処理は、例えば、直流を用い、アルミニウム支持体を陰極として、上記電解液を用い、電圧10~200Vで1~600秒間の条件で行う。

この方法によれば、容易に、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの内部に空隙を残しつつ、その口をふさぐことができる。

#### 【0032】

##### <親水化処理>

本発明においては、粒子層を設けた後、親水化処理を行うことが好ましい。

米国特許第2,714,066号明細書および同第3,181,461号明細書に記載されているアルカリ金属シリケート（アルカリ金属ケイ酸塩）で処理する方法、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウムで処理する方法、米国特許第4,153,461号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸で処理する方法、特開平9-244227号公報に記載されているリン酸塩と無機フッ素化合物とを含有する水溶液で処理する方法、特開平10-252078号公報および特開平10-263411号公報に記載されているチタンとフッ素とを含有する水溶液で処理する方法が挙げられる。中でも、アルカリ金属ケイ酸塩で処理する方法、ポリビニルホスホン酸で処理する方法が好ましい。

#### 【0033】

アルカリ金属ケイ酸塩で処理する方法に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。

アルカリ金属ケイ酸塩で処理する方法は、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩濃度が0.01~30質量%、好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.05~3質量%で、25℃でのpHが10~13であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に、上記粒子層が設けられたアルミニウム支持体を4~80℃で、好ましくは0.5~120秒間、より好ましくは2~30秒間浸せきする方法が挙げら

れる。上記のアルカリ金属ケイ酸塩濃度、pH、温度、処理時間等の処理条件は、適宜選択することができる。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHが10より低いと、液はゲル化しやすく、また、pHが13より高いと粒子層および陽極酸化皮膜が溶解されるおそれがあるので、この点に注意を要する。

## 【0034】

上記親水化処理においては、必要に応じ、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高く調整するために、水酸化物を配合することができる。水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。

## 【0035】

また、必要に応じ、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液にアルカリ土類金属塩および／または4族（第IVB族）金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、アルカリ土類金属の硝酸塩（例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム）、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩等の水溶性の塩が挙げられる。4族（第IVB族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。アルカリ土類金属塩および4族（第IVB族）金属塩は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの金属塩の使用量は、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.05～5.0質量%である。

## 【0036】

ポリビニルホスホン酸で処理する方法に用いられる水溶液は、例えば、ポリビニルホスホン酸濃度が0.01～10質量%、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.2～2.5質量%、温度が10℃～70℃、好ましくは30℃～60℃である。親水化処理は、上記粒子層が設けられたアルミニウム支持体を上記水溶液に、例えば、0.5秒～10分、好ましくは1秒～30秒浸せきすることにより行うことができる。

## 【0037】

上記の各項目で記載した各処理の詳細については、公知の条件を適宜採用することができる。また、本明細書に挙げた文献の内容は、引用して本明細書の内容とする。

## 【0038】

## 〔下塗層〕

本発明においては、上記のようにして得られたアルミニウム支持体上に感熱層を設ける前に、必要に応じて、例えば、ホウ酸亜鉛等の水溶性金属塩のような無機下塗層や、有機下塗層を設けてもよい。

## 【0039】

有機下塗層に用いられる有機化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体；ポリアクリル酸；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸、グリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシン、 $\beta$ -アラニン等のアミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩；黄色染料が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0040】

有機下塗層は、以下のような方法で設けることができる。即ち、水もしくはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶媒、またはそれらの混合溶剤に、上記有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム支持体上に塗布し乾燥して有機下塗層を設ける方法、水もしくはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶媒、またはそれらの混合溶剤に、上記有機化合物を溶解させた溶液にアルミニウム支持体を浸せきさせて上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水等によって洗浄し乾燥して有機下塗層を設ける方法によることができる。



## 【0041】

前者の方法では、上記有機化合物を溶解させた溶液の濃度は、0.005～10質量%であるのが好ましい。塗布の方法は、特に限定されず、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法も用いることができる。また、後者の方法では、上記有機化合物を溶解させた溶液の濃度は、0.01～20質量%であるのが好ましく、0.05～5質量%であるのがより好ましく、浸せき温度は、20～90℃であるのが好ましく、25～50℃であるのがより好ましく、浸せき時間は、0.1秒～20分であるのが好ましく、2秒～1分であるのがより好ましい。これらの方法に用いられる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲として使用することもできる。

## 【0042】

有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。上記範囲であると、耐刷性がより良好になる。

## 【0043】

また、特開平11-109637号公報に記載されている酸基とオニウム基とを有する高分子化合物の中間層を下塗層として用いることもできる。

## 【0044】

## 〔感熱層〕

本発明の平版印刷版原版は、上記のようにしてアルミニウム支持体上に設けられた粒子層または必要に応じて設けられた下塗層の上に、以下の感熱層が形成されてなる。本発明に用いられる感熱層は、赤外線レーザー露光により画像形成することができる感熱層であれば、特に限定されない。例えば、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーまたは熱反応性官能基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを含有する感熱層や、赤外線吸収剤と水に不溶でありアルカリ水溶液に可溶である高分子化合物とを含有し、赤外線レーザー露光によりアルカリ現像液に対する可溶性が変化し、赤外線レーザーの照射により書き込みすることができる感熱層が挙げられる。

以下、本発明の平版印刷版原版について、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーまたは熱反応性官能基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを含有する感熱層を用いる場合を例に挙げて説明する。

## 【0045】

本発明の感熱層が、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーまたは熱反応性官能基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを含有するのは好ましい態様の一つである。

## 【0046】

上記熱反応性官能基としては、例えば、重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基）、付加反応を行うイソシアネート基またはそのブロック体およびその反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基）、同じく付加反応を行うエポキシ基およびその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基またはヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基またはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基またはヒドロキシル基、熱分解してヒドロキシル基などと反応するジアゾニウム基が挙げられる。本発明に用いられる熱反応性官能基は、これらに限定されず、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよい。

## 【0047】

上記微粒子ポリマーに好適な熱反応性官能基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアネート基、酸無水物基およびそれらを保護した基が挙げられる。熱反応性官能基のポリマー粒子への導入は、ポリマーの重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

## 【0048】

熱反応性官能基をポリマーの重合時に導入する場合は、熱反応性官能基を有するモノマーを用いて乳化重合または懸濁重合を行うのが好ましい。必要に応じて、熱反応性官能基を有しないモノマーを共重合成分として加えることもできる。

熱反応性官能基を有するモノマーの具体例としては、アリルメタクリレート、

アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレートまたはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-イソシアネートエチルアクリレートまたはそのアルコールなどによるブロックイソシアネート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、二官能アクリレート、二官能メタクリレートが挙げられる。本発明に用いられる熱反応性官能基を有するモノマーは、これらに限定されない。

これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性官能基を有しないモノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルが挙げられる。本発明に用いられる熱反応性官能基を有しないモノマーは、これらに限定されない。

#### 【0049】

熱反応性官能基をポリマーの重合後に導入する場合に用いられる高分子反応としては、例えば、国際公開第96/34316号パンフレットに記載されている高分子反応が挙げられる。

#### 【0050】

上記微粒子ポリマーの中でも、微粒子ポリマー同士が熱により合体するものが好ましく、その表面が親水性で水に分散するものがより好ましい。また、微粒子ポリマーのみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製したときの皮膜の接触角（空中水滴）が、凝固温度よりも高い温度で乾燥して作製したときの皮膜の接触角（空中水滴）よりも低くなることが好ましい。

このように微粒子ポリマーの表面を親水性にするには、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の親水性ポリマーもしくはオリゴマー、または親水性低分子化合物を微粒子ポリマーの表面に吸着させればよいが、これらに限定されるものではない。

#### 【0051】

上記微粒子ポリマーの凝固温度は、70℃以上であるのが好ましいが、経時安

定性を考えると100℃以上であるのがより好ましい。

上記微粒子ポリマーの平均粒径は、0.01～20 $\mu$ mであるのが好ましいが、その中でも0.05～2.0 $\mu$ mであるのがより好ましく、0.1～1.0 $\mu$ mであるのが好ましい。平均粒径が大きすぎると解像度が悪くなる場合があり、小さすぎると経時安定性が悪くなる場合がある。

上記微粒子ポリマーの添加量は、感熱層固形分の50質量%以上であるのが好ましく、60質量%以上であるのがより好ましい。

#### 【0052】

上記マイクロカプセルに好適な熱反応性官能基としては、例えば、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシレート基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアネートブロック体が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0053】

重合性不飽和基を有する化合物としては、エチレン性不飽和結合、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物であるのが好ましい。そのような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定されずに用いることができる。これらは、化学的形態としては、モノマー、プレポリマー、即ち、二量体、三量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物、およびそれらの共重合体である。

#### 【0054】

具体的には、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸）、そのエステルおよびアミドが挙げられる。中でも、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルおよび不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミドが好ましい。

また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたは不飽和カルボン酸アミドと単官能もしくは多官能のイソシアネートまたはエポキシドとの付加反応物、および、単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に用いられる。

また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミドと、単官能もしくは多官能のアルコール、アミンまたはチオールとの付加反応物、および、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミドと、単官能もしくは多官能アルコール、アミンまたはチオールとの置換反応物も好適である。

また、別の好適な例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸またはクロロメチルスチレンに置き換えた化合物が挙げられる。

## 【0055】

不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルである重合性化合物のうち、アクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリス（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマーが挙げられる。

## 【0056】

メタクリル酸エステルとしては、例えば、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-

ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタンが挙げられる。

【0057】

イタコン酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネートが挙げられる。

【0058】

クロトン酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネートが挙げられる。

イソクロトン酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

マレイン酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレートが挙げられる。

【0059】

その他のエステルとしては、例えば、特公昭46-27926号公報、同51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載されている脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、同59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載されている芳香族系骨格を有するも

の、特開平1-165613号公報に記載されているアミノ基を含有するものが挙げられる。

## 【0060】

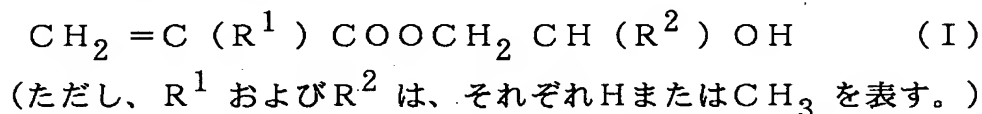
また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドが挙げられる。

その他の好ましいアミド系モノマーとしては、例えば、特公昭54-21726号公報に記載されているシクロヘキシレン構造を有するものが挙げられる。

## 【0061】

また、イソシアネートとヒドロキシル基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、具体的には、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(I)で示されるヒドロキシル基を有する不飽和モノマーを付加させて得られる、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を含有するウレタン化合物が挙げられる。

## 【0062】



## 【0063】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、同2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレートや、特公昭58-49860号公報、同56-17654号公報、同62-39417号公報、同62-39418号公報に記載されているエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物も好適なものとして挙げられる。

## 【0064】

更に、特開昭63-277653号公報、同63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載されている、分子内にアミノ構造やスルフィド

構造を有するラジカル重合性化合物も好適なものとして挙げられる。

【0065】

その他の好適なものの例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、同52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートが挙げられる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、同1-40336号公報に記載されている特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報に記載されているビニルホスホン酸系化合物等も好適なものとして挙げられる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報に記載されているペルフルオロアルキル基を含有する化合物も好適に挙げられる。更に、日本接着協会誌、20巻7号、p. 300~308（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも好適に例示される。

【0066】

好適なエポキシ化合物としては、例えば、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類もしくはポリフェノール類またはそれらの水素添加物のポリグリシジルエーテルが挙げられる。

【0067】

好適なイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、または、それらをアルコールもしくはアミンでブロックした化合物が挙げられる。

【0068】

好適なアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン



、ポリエチレンイミンが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

好適なヒドロキシル基を有する化合物としては、例えば、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類が挙げられる。

好適なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸等の芳香族多価カルボン酸、アジピン酸等の脂肪族多価カルボン酸が挙げられる。

ヒドロキシル基やカルボキシル基を有する好適な化合物としては、上記のほか、例えば、特公昭 5 4 - 1 9 7 7 3 号公報、同 5 5 - 3 4 9 2 9 号公報、同 5 7 - 4 3 8 9 0 号公報に記載されている、公知の P S 版のバインダーとして知られている化合物も挙げられる。

好適な酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

エチレン状不飽和化合物の共重合体の好適なものとしては、例えば、アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、アリルメタクリレート／エチルメタクリレート共重合体、アリルメタクリレート／ブチルメタクリレート共重合体が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

ジアゾ樹脂としては、ジアゾジフェニルアミン・ホルマリン縮合樹脂の六フッ化リン酸塩や芳香族スルホン酸塩などが好適である。

【 0 0 7 2 】

マイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えば、マイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第 2, 8 0 0, 4 5 7 号明細書、同第 2, 8 0 0, 4 5 8 号明細書に記載されているコアセルベーションを利用した方法、英国特許第 9 9, 0 4 4 3 号明細書、米国特許第 3, 2 8 7, 1 5 4 号明細書、特公昭 3 8 - 1 9 5 7 4 号公報、同 4 2 - 4 4 6 号公報、同 4 2 - 7 1 1 号公報に記載されている界面重合法による方法、米国特許第 3, 4 1 8, 2 5

0号明細書、同第3, 660, 304号明細書に記載されているポリマーの析出による方法、米国特許第3, 796, 669号明細書に記載されているイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3, 914, 511号明細書に記載されているイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4, 001, 140号明細書、同第4, 087, 376号明細書、同第4, 089, 802号明細書に記載されている尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4, 025, 445号明細書に記載されているメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号公報、同51-9079号公報に記載されているモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930, 422号明細書、米国特許第3, 111, 407号明細書に記載されているスプレードライニング法、英国特許第952, 807号明細書、同第967, 074号明細書に記載されている電解分散冷却法が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0073】

上記マイクロカプセルに好適に用いられるマイクロカプセル壁は、三次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、またはこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に熱反応性官能基を有する化合物を導入してもよい。

## 【0074】

上記マイクロカプセルの平均粒径は、0.01~20  $\mu\text{m}$ であるのが好ましく、0.05~2.0  $\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、0.10~1.0  $\mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。平均粒径が大きすぎると解像度が悪く、また小さすぎると経時安定性が悪くなってしまう。

## 【0075】

上記マイクロカプセルは、カプセル同士が熱により合体してもよいし、合体しなくてもよい。要は、マイクロカプセル内包物のうち、塗布時にカプセル表面も

しくはマイクロカプセル外ににじみ出したもの、または、マイクロカプセル壁に浸入したものが、熱により化学反応を起こせばよい。添加された親水性樹脂、または、添加された低分子化合物と反応してもよい。また、2種以上のマイクロカプセルに、それぞれ異なる官能基で互いに熱反応するような官能基をもたせることによって、マイクロカプセル同士を反応させてもよい。

したがって、熱によってマイクロカプセル同士が、熱で溶融合体することは画像形成上好ましいことであるが、必須ではない。

#### 【0076】

上記マイクロカプセルの感熱層への添加量は、固形分換算で、10～60質量%であるのが好ましく、15～40質量%であるのがより好ましい。上記範囲であると、良好な機上現像性と同時に、良好な感度および耐刷性が得られる。

#### 【0077】

上記マイクロカプセルを感熱層に添加する場合、内包物が溶解し、かつ、壁材が膨潤する溶剤をマイクロカプセル分散媒中に添加することができる。このような溶剤によって、内包された熱反応性官能基を有する化合物の、マイクロカプセル外への拡散が促進される。

このような溶剤は、マイクロカプセル分散媒、マイクロカプセル壁の材質、壁厚および内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択することができる。例えば、架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類等が好ましい。

#### 【0078】

具体的には、例えば、メタノール、エタノール、第三ブタノール、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、γ-ブチラクトン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。また、これらの溶剤を2種以上併用してもよい。

#### 【0079】

マイクロカプセル分散液には溶解しないが、上記溶剤を混合すれば溶解する溶剤も用いることができる。添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、通常、塗布液の5～95質量%であるのが好ましく、10～90質量%であるのがより好ましく、15～85質量%であるのが特に好ましい。

#### 【0080】

このように、感熱層に熱反応性官能基を有する微粒子ポリマー、または、熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセルを用いる場合には、必要に応じてこれらの反応を開始または促進する化合物を添加してもよい。反応を開始または促進する化合物としては、例えば、熱によりラジカルまたはカチオンを発生するような化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩またはジフェニルヨードニウム塩などを含んだオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホナートが挙げられる。

これらの化合物は、感熱層固形分の1～20質量%の範囲で添加するのが好ましく、3～10質量%の範囲であるのがより好ましい。上記範囲内であると、機上現像性を損なわず、良好な反応開始効果または反応促進効果が得られる。

#### 【0081】

このような感熱層には親水性樹脂を添加してもよい。親水性樹脂を添加することにより機上現像性が良好となるばかりか、感熱層自体の皮膜強度も向上する。

親水性樹脂としては、ヒドロキシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシル基、カルボキシラト基、スルホ基、スルホナト基、リン酸基等の親水基を有するものが好ましい。

#### 【0082】

親水性樹脂の具体例としては、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよび

コポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。

## 【0083】

親水性樹脂の感熱層への添加量は、感熱層固形分の5～40質量%であるのが好ましく、10～30質量%であるのがより好ましい。上記範囲内であると、良好な機上現像性と皮膜強度が得られる。

## 【0084】

このような感熱層には、更に必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを感熱層マトリックス中に添加することができる。そのような多官能モノマーとしては、マイクロカプセル中に入れられるモノマーとして例示したものをを用いることができる。特に好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレートが挙げられる。

## 【0085】

また、このような感熱層には、画像形成後、画像部と非画像部との区別をつけやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業社製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタ

ルバイオレット (C I 4 2 5 5 5)、メチルバイオレット (C I 4 2 5 3 5)、エチルバイオレット、ローダミン B (C I 1 4 5 1 7 0 B)、マラカイトグリーン (C I 4 2 0 0 0)、メチレンブルー (C I 5 2 0 1 5)、特開昭 6 2 - 2 9 3 2 4 7 号公報に記載されている染料が挙げられる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。添加量は、感熱層塗布液全固形分に対し 0. 0 1 ~ 1 0 質量%であるのが好ましい。

## 【 0 0 8 6 】

また、本発明においては、感熱層塗布液の調製中または保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。適当な熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約 0. 0 1 ~ 5 質量%であるのが好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感熱層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、感熱層固形分の約 0. 1 ~ 約 1 0 質量%であるのが好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

更に、このような感熱層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリルが挙げられる。

## 【 0 0 8 9 】

このような感熱層は、必要な上記各成分を溶剤に溶かして塗布液を調製し、樹

脂層上に塗布される。ここで使用する溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチルラクトン、トルエン、水が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独でまたは混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50質量%である。

#### 【0090】

また、塗布し乾燥した後に得られる支持体上の感熱層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。上記範囲より塗布量が少なくなると、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感熱層の皮膜特性は低下する。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布が挙げられる。

#### 【0091】

感熱層塗布液には、塗布性を向上させるための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。添加量は、感熱層全固形分の0.01～1質量%であるのが好ましく、0.05～0.5質量%であるのがより好ましい。

#### 【0092】

##### [オーバーコート層]

本発明の平版印刷版原版においては、親油性物質による感熱層表面の汚染防止のため、上記感熱層上に、水溶性オーバーコート層を設けることができる。

本発明に用いられる水溶性オーバーコート層は、印刷時に容易に除去することができるものであり、水溶性の有機高分子化合物から選ばれる樹脂を含有する。

水溶性の有機高分子化合物は、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するものであり、具体的には、例えば、ポリ酢酸ビニル（ただし、加水分解率 65% 以上のもの）、ポリアクリル酸およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリメタクリル酸およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリアクリルアミドおよびその共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体およびそのアルカリ金属塩またはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ）およびその変性体、ホワイテキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリンが挙げられる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

## 【 0 0 9 3 】

また、オーバーコート層には、水溶性または水分散性の光熱変換剤を添加してもよい。更に、水溶液塗布の場合には、塗布の均一性を確保する目的で、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル等の非イオン系界面活性剤をオーバーコート層に添加することができる。

オーバーコート層の乾燥塗布量は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  であるのが好ましい。上記範囲であると、機上現像性を損なわず、指紋付着汚れ等の親油性物質による感熱層表面の汚染を良好に防止することができる。

## 【 0 0 9 4 】

本発明においては、感熱層が、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーまたは熱反応性官能基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを含有する感熱層である場合には、感熱層、オーバーコート層および下塗層のうち少なくとも一つの層が、赤外線吸収して発熱する光熱変換剤を含有することが好ましい。光熱変換剤を含有することによって、赤外線吸収効率を高め、感度を向上させることが



できる。

光熱変換剤は、700～1200 nmの少なくとも一部に吸収帯を有する光吸収物質であればよく、種々の顔料、染料および金属微粒子を用いることができる。

#### 【0095】

顔料としては、市販の顔料、ならびに、カラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)および「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている赤外吸収性の顔料を用いることができる。

#### 【0096】

これらの顔料は、添加される層に対する分散性を向上させるため、必要に応じて公知の表面処理を施して用いることができる。表面処理の方法としては、例えば、親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤、エポキシ化合物、イソシアネート化合物)を顔料表面に結合させる方法が挙げられる。

オーバーコート層に添加する顔料は、水溶性の樹脂と分散しやすく、かつ、親水性を損わないように、親水性樹脂やシリカゾルで表面がコートされたものが好ましい。顔料の粒径は、0.01～1 μmの範囲にあるのが好ましく、0.01～0.5 μmの範囲にあるのがより好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造、トナー製造等に用いられる公知の分散技術を用いることができる。

特に好ましい顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。

#### 【0097】

染料としては、市販の染料および、文献(例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)、「化学工業」1986年5月号p. 45～51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」(CMC出版、1990年刊)第2章2.3項、各種特許文献)に記載されている公知の染料を用いることができる。

具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキ

ノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料等の赤外線吸収染料が好ましい。

## 【0098】

更に、例えば、特開昭58-125246号公報、同59-84356号公報、同60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、同58-181690号公報、同58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、同58-224793号公報、同59-48187号公報、同59-73996号公報、同60-52940号公報、同60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム染料、英国特許第434,875号明細書に記載されているシアニン染料、米国特許第4,756,993号明細書に記載されている染料、米国特許第4,973,572号明細書に記載されているシアニン染料、特開平10-268512号公報に記載されている染料が挙げられる。

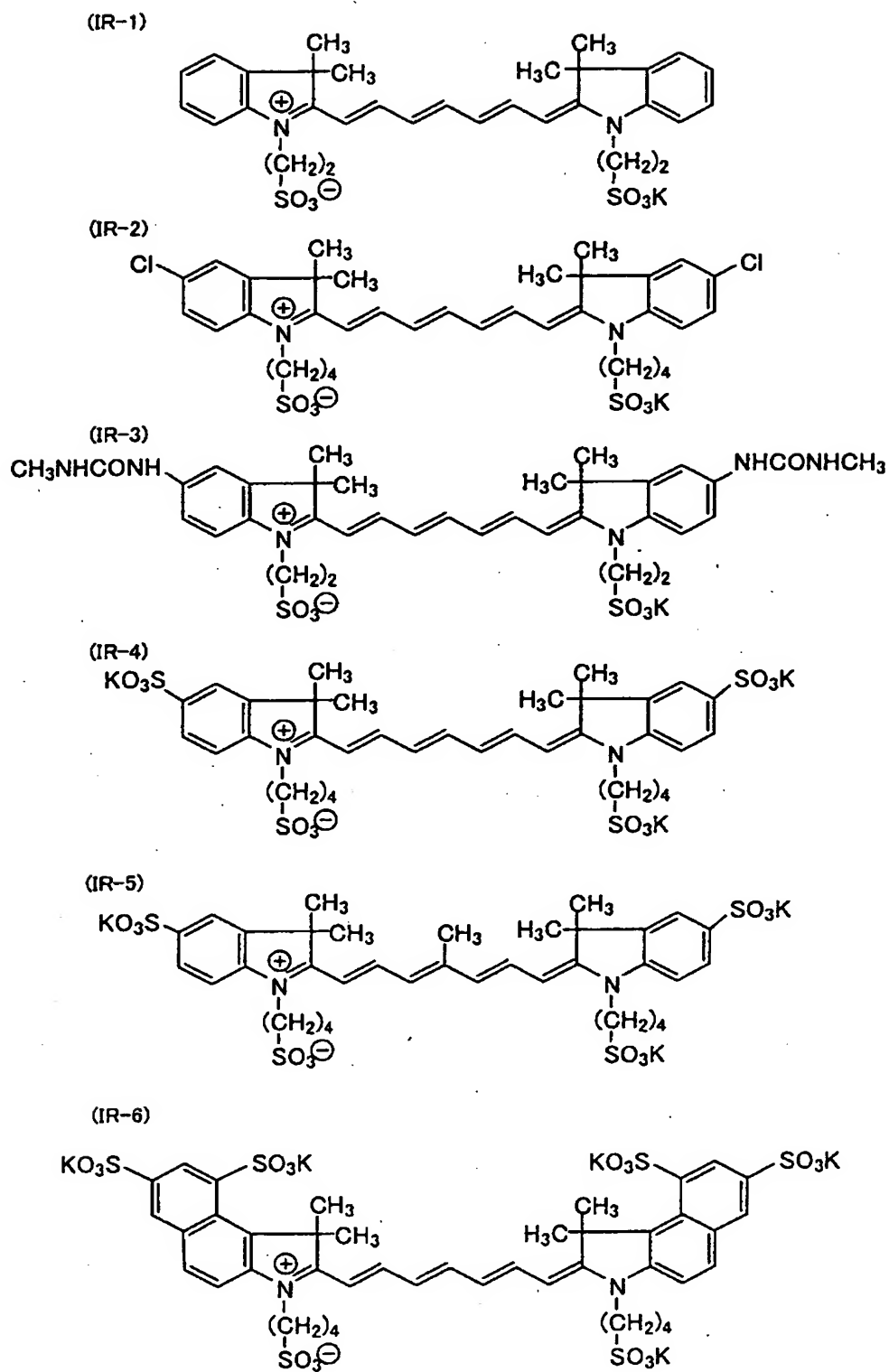
## 【0099】

また、染料として米国特許第5,156,938号明細書に記載されている近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書に記載されている置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号に記載されているトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、同58-220143号公報、同59-41363号公報、同59-84248号公報、同59-84249号公報、同59-146063号公報、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載されているシアニン染料、米国特許第4,283,475号明細書に記載されているペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物、エポリン社製のエポライトIII-178、エポライトIII-130、エポライトIII-125等も好適に用いられる。

これらの中でも、オーバーコート層、感熱層のバインダーポリマーまたは下塗層に添加するのに好ましい染料は水溶性染料である。以下に具体例を示す。

【0100】

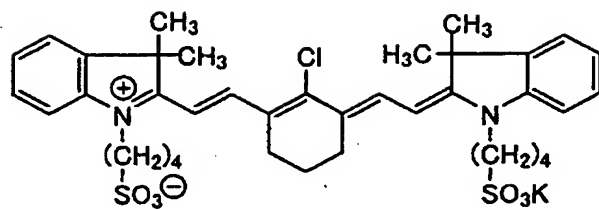
【化1】



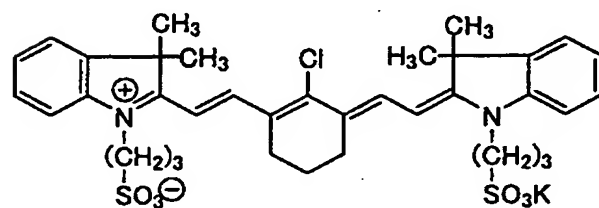
【0101】

【化2】

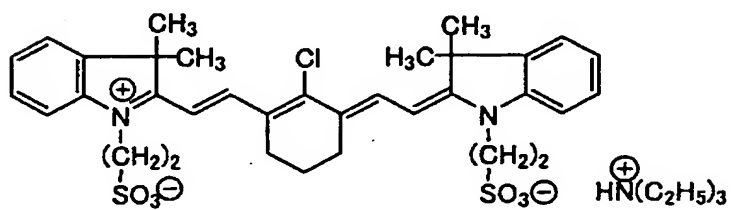
(IR-7)



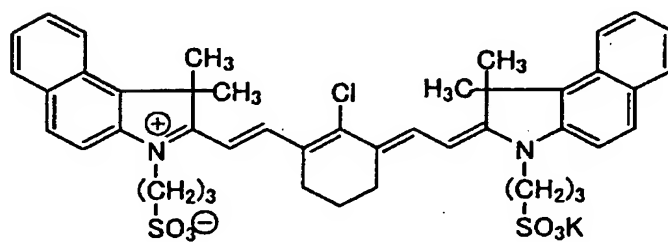
(IR-8)



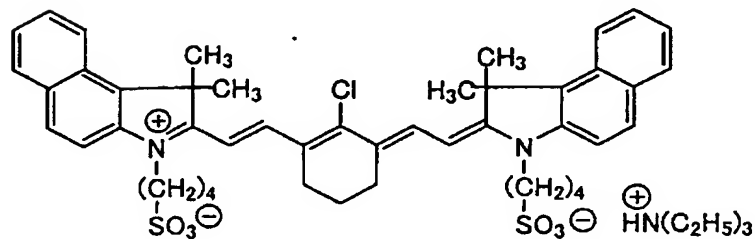
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)



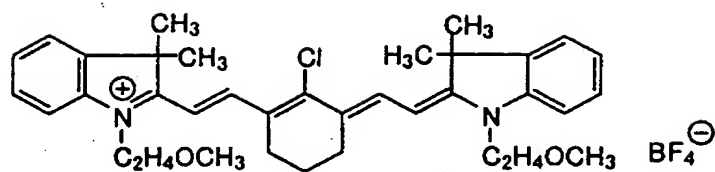
【0102】

感熱層のマイクロカプセルの親油性の熱反応性官能基を有する化合物とともに用いられる光熱変換剤としては、前記の赤外線吸収染料を用いることもできるが、親油性の染料を用いるのがより好ましい。具体例として、以下のシアニン染料が挙げられる。

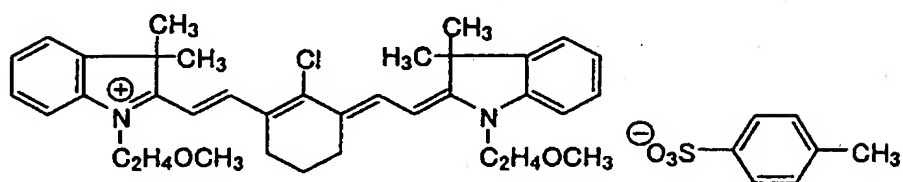
【0103】

【化 3】

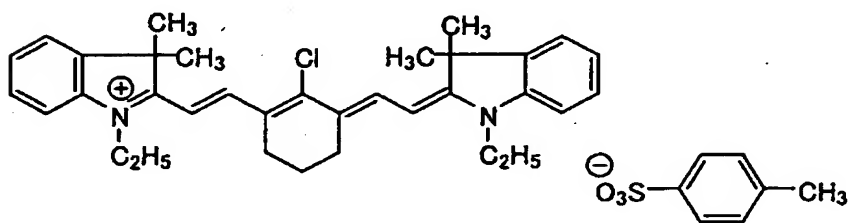
(IR-21)



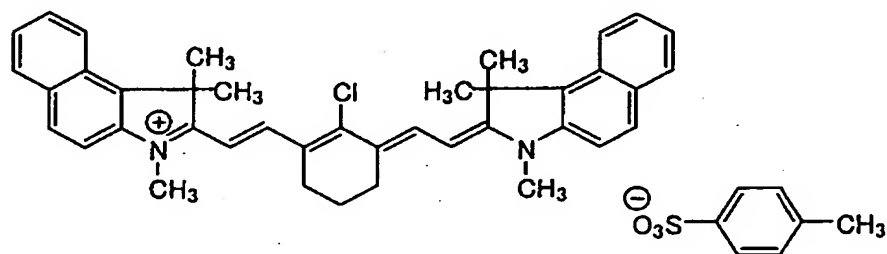
(IR-22)



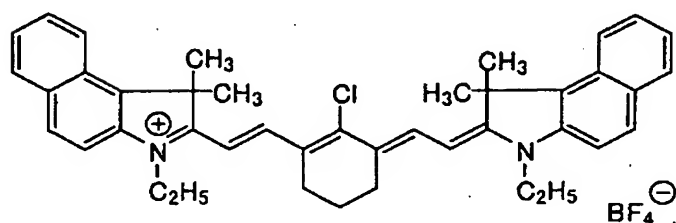
(IR-23)



(IR-24)



(IR-25)



【0104】

感熱層には、光熱変換剤として金属微粒子も用いることができる。金属微粒子

の多くは光熱変換性であって、かつ、自己発熱性である。好ましい金属微粒子として、例えば、Si、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、In、Sn、W、Te、Pb、Ge、Re、Sbの単体もしくは合金、または、それらの酸化物もしくは硫化物の微粒子が挙げられる。

これらの金属微粒子を構成する金属の中でも好ましい金属は、光照射時に熱による合体をしやすい、融点が約1000℃以下で赤外、可視または紫外線領域に吸収をもつ金属、例えば、Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb、Snである。

また、特に好ましいのは、融点も比較的低く、赤外線に対する吸光度も比較的高い金属の微粒子、例えば、Ag、Au、Cu、Sb、Ge、Pbで、最も好ましい元素としては、Ag、Au、Cuが挙げられる。

#### 【0105】

また、例えば、Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb、Sn等の低融点金属の微粒子と、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、W、Ge等の自己発熱性金属の微粒子とを混合使用するなど、2種以上の光熱変換物質で構成されていてもよい。また、Ag、Pt、Pd等の、微小片としたときに光吸収が特に大きい金属種の微小片と他の金属微小片とを組み合わせることも好ましい。

#### 【0106】

これらの粒子の粒径は、10  $\mu$ m以下であるのが好ましく、0.003~5  $\mu$ mであるのがより好ましく、0.01~3  $\mu$ mであるのが特に好ましい。微小であるほど、凝固温度は低下する。即ち、ヒートモードの光感度が高くなって好都合であるが、粒子の分散が難しい。一方、10  $\mu$ m以上であると、印刷物の解像度が悪くなる場合がある。

#### 【0107】

顔料系および染料系の光熱変換剤の場合、その添加割合は、感熱層中に30質量%までの範囲で添加するのが好ましく、5~25質量%の範囲であるのがより好ましく、7~20質量%の範囲であるのが特に好ましい。オーバーコート層に添加する場合は、オーバーコート層固形分の1~70質量%であるのが好ましく

、2～50質量%であるのがより好ましい。

上記範囲であると、良好な感度を得られるが、オーバーコート層に光熱変換剤を添加する場合は、その添加量に応じて、感熱層および下塗層の光熱変換剤の添加量を減少させたり、無添加にしたりすることができる。

#### 【0108】

本発明において、これらの金属微粒子を光熱変換剤として用いる場合、その添加量は、感熱層固形分の10質量%以上であるのが好ましく、20質量%以上であるのがより好ましく、30質量%以上であるのが特に好ましい。10質量%未満であると、感度が低くなってしまう場合がある。

#### 【0109】

本発明の平版印刷用原板は、熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯等の高照度フラッシュ露光、赤外線ランプ露光等を用いることができるが、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。

本発明の平版印刷用原板は、水または適当な水溶液を現像液とする現像をした後、印刷に用いることもできる。

また、感熱層として、熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーまたは熱反応性官能基を有する化合物を内包したマイクロカプセルを含有する感熱層を用いる場合には、それ以上の処理なしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。その場合には、特許第2938398号明細書に記載されているように、印刷機シリンダー上に取り付けた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、その後に湿し水および／またはインクをつけて機上現像することもできる。

#### 【0110】

##### 【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

##### 1. 平版印刷版原版の調製



## (実施例 1)

基板として、板厚 0.24 mm の J I S A 1 0 5 0 に規定されるアルミニウム板を用い、以下の処理を順次施してアルミニウム支持体を作成した。

## 【0111】

## (a) アルカリ剤によるエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を  $6 \text{ g/m}^2$  溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

## (b) デスマット処理

温度 30℃ の硝酸濃度 1 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

## 【0112】

## (c) 電気化学的な粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。）、温度 50℃ であった。交流電源波形は図 2 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T<sub>P</sub> が 2 msec、DUTY 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 3 に示すものを 2 個使用した。

電流密度は電流のピーク値で  $30 \text{ A/dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $270 \text{ C/dm}^2$  であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

## 【0113】

## (d) エッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.

5質量%、温度70℃でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を $0.2\text{ g/m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

(e) デスマット処理

温度60℃の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行い、乾燥して基板1を得た。

【0114】

(f) 陽極酸化処理

基板1をシュウ酸濃度50g/Lの電解液中で、温度50℃、電流密度 $12\text{ A/dm}^2$ の条件で、直流で30秒間陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成させた。

(g) ポアワイド処理

陽極酸化処理後の基板1をpH13の水酸化ナトリウム水溶液に、温度50℃で30秒間浸せきし、その後、水洗を行い、乾燥してポアワイド処理を行った。

【0115】

(h) 粒子層の形成

ポアワイド処理後の基板1を陰極として、平均粒径15nmの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子（熱伝導率 $36\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ）を0.5質量%含有する水懸濁液を電解液として用い、電圧110Vで60秒間、定電圧で電解処理し、その後、水洗を行い、乾燥して粒子層を形成した。

(i) 親水化処理（シリケート処理）

粒子層形成後の基板1を3号ケイ酸ナトリウムの2.5質量%水溶液中に連続的に浸せきすることで親水化処理（シリケート処理）を行った。処理液温度は70℃、浸せき処理時間は10秒であった。その後、スプレーによる水洗を行い、乾燥して、陽極酸化皮膜上に粒子層を設けてなる平版印刷版用支持体を得た。

【0116】

## (j) 感熱層の形成

以下に示すように、上記で得られた平版印刷版用支持体に感熱層塗布液を塗布し、乾燥して平版印刷版原版を得た。

下記組成の感熱層塗布液を調製し、上記で得られた平版印刷版用支持体に、この感熱層塗布液 1 をバーコーターを用いて、乾燥後の塗布量（感熱層塗布量）が  $0.7 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、オーブンを用いて  $100^\circ\text{C}$  で 60 秒間乾燥して感熱層を形成させ、平版印刷版原版を得た。

【0117】

## &lt;感熱層塗布液組成&gt;

- ・後述するマイクロカプセル液      25 g（固形分 5 g）
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート      3 g
- ・本明細書記載の赤外線吸収染料（IR-11）      0.3 g
- ・水      60 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール      1 g

## &lt;マイクロカプセル&gt;

キシレンジイソシアネート 40 g、トリメチロールプロパンジアクリレート 10 g、アリルメタクリレートとブチルメタクリレートの共重合体（モル比 7/3）10 g および界面活性剤（パイオニン A41C、竹本油脂社製）0.1 g を酢酸エチル 60 g に溶解させて、油相成分とした。一方、ポリビニルアルコール（PVA 205、クラレ社製）の 4% 水溶液を 120 g 調製し、水相成分とした。油相成分および水相成分をホモジナイザーに投入し、10000 rpm で 10 分間用いて、乳化させた。その後、水を 40 g 添加し、室温で 30 分かくはんし、更に  $40^\circ\text{C}$  で 3 時間かくはんし、マイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は 20 質量% であり、マイクロカプセルの平均粒径は  $0.5 \mu\text{m}$  であった。

【0118】

## (実施例 2)

上記 (h) 粒子層の形成において、上述した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の水懸濁液を用いる代わりに、上述した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の水懸濁液の pH が 2 になるように濃度 1

0 0 g / L の硫酸水溶液を添加したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 1 9 】

## (比較例 1)

上記 (h) 粒子層の形成の工程を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 0 】

## (実施例 3 ～ 6 ならびに比較例 2 および 3)

上記 (h) 粒子層の形成において、上述した平均粒径 1 5 n m の  $Al_2O_3$  粒子の代わりに、第 1 表に示した平均粒径の  $Al_2O_3$  粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 1 】

## (実施例 7)

上記 (f) 陽極酸化処理の代わりに、基板 1 を硫酸濃度 1 7 0 g / L の電解液中で、温度 3 3 °C、電流密度 5 A / d m<sup>2</sup> の条件で、直流で 3 6 秒間陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成させ、かつ、上記 (g) ポアワイド処理の工程を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 2 】

## (実施例 8)

陽極酸化皮膜を形成させた後、p H 1 3 の水酸化ナトリウム水溶液に、温度 3 0 °C で 3 0 秒間浸せきし、その後、水洗を行い、乾燥してポアワイド処理を行った以外は、実施例 7 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 3 】

## (実施例 9)

上記 (g) ポアワイド処理の工程を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 4 】

## (実施例 1 0)

上記 (f) 陽極酸化処理の代わりに、基板 1 をリン酸濃度 5 0 g / L の電解液

中で、温度 3 0 ℃、電圧 6 0 V の条件で、直流で 3 分間陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成させ、かつ、上記 (g) ポアワイド処理の工程を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 5 】

## (比較例 4)

上記 (h) 粒子層の形成の工程を行わなかった以外は、実施例 7 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 6 】

## (比較例 5)

上記 (h) 粒子層の形成の工程を行わなかった以外は、実施例 8 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 7 】

## (比較例 6)

上記 (h) 粒子層の形成の代わりに、8 0 ℃の純水に 2 0 秒間浸せきして封孔処理を行った以外は、実施例 8 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 8 】

## (実施例 1 1 ~ 1 4)

上記 (h) 粒子層の形成において、上述した平均粒径 1 5 n m の  $Al_2O_3$  粒子の代わりに、第 1 表に示した平均粒径および熱伝導率の各種粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 2 9 】

## (実施例 1 5)

上記 (h) 粒子層の形成の代わりに、ポアワイド処理後の基板 1 について、硫酸ニッケル・六水和物 6 0 g / L とホウ酸 3 0 g / L の混合水溶液を電解液として用い、温度 2 5 ℃、電圧 2 0 V の条件で、周波数 6 0 H z のサイン波交流で 6 0 分間電解封孔処理を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【 0 1 3 0 】

## (実施例 1 6)

上記 (h) 粒子層の形成の代わりに、ポアワイド処理後の基板 1 について、金属 Sn 粒子 (ニラコ社製、純度 99.9%、直径 0.5 mm) を用いて真空蒸着装置 (日本電子社製) 内で、電流値 30 A で 1 分間加熱蒸着して封孔処理を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、平版印刷版原版を得た。

## 【0131】

## 2. 平版印刷版原版の断面の観察

各平版印刷版原版について、現像処理後の非画像部の断面を走査型電子顕微鏡 (S-900、日立製作所社製) によって、加速電圧 12 kV、蒸着なしの条件で、倍率 5 ~ 15 万倍で観察した。

実施例 1 で得られた平版印刷版原版の現像処理後の非画像部の断面の SEM 写真を図 4 に示す。アルミニウム板 2 に陽極酸化皮膜 3 を設けてなるアルミニウム支持体 4 上に、粒子層 5 を有するのが分かる。また、陽極酸化皮膜 3 に存在するマイクロポア 7 は粒子層 5 によりふさがれているが、内部に空隙を有しているのが分かる。

実施例 2 ~ 16 の平版印刷版原版についても同様であった。

## 【0132】

## 3. 平版印刷版原版の陽極酸化皮膜の表面のマイクロポア径

各平版印刷版原版について、現像処理後の非画像部の陽極酸化皮膜の表面のマイクロポア径を、走査型電子顕微鏡 (S-900、日立製作所社製) によって、加速電圧 12 kV、蒸着なしの条件で、倍率 15 万倍で観察した SEM 写真から求めた。無作為に選んだ 50 個のマイクロポアについての平均値をマイクロポア径として、第 1 表に示した。

## 【0133】

## 4. 平版印刷版原版の陽極酸化皮膜の空隙率

各平版印刷版原版について、陽極酸化皮膜の空隙率を次式により求め、第 1 表に示した。

$$\text{空隙率 (\%)} = (1 - (\text{酸化皮膜密度} / 3.98)) \times 100$$

式中、酸化皮膜密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) は、単位面積あたりの酸化皮膜質量 ( $\text{g} / \text{cm}^2$ ) を酸化皮膜膜厚 (cm) で除して求めた。単位面積あたりの酸化皮膜質量は

、現像処理後の非画像部の平版印刷版を適当な大きさに切り出し、クロム酸／リン酸からなるメイソン液に浸せきして陽極酸化皮膜を溶解させ、溶解前後の質量を測定して、その差を切り出した面積で除して求めた。また、酸化皮膜膜厚は、現像処理後の非画像部の陽極酸化皮膜を走査型顕微鏡（T20、日本電子社製）によって観察し、50箇所では膜厚を実測した値を平均して求めた。

なお、3.98は、日本化学会編「化学便覧」（丸善）による酸化アルミニウムの密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）である。

## 【0134】

## 5. 平版印刷版原版の粒子層の粒子の熱伝導率

第1表に示した粒子の熱伝導率は、ファインセラミックス事典編集委員会「ファインセラミックス事典」、日本学術振興会将来加工技術第136委員会「ファインセラミックス技術ハンドブック」および日本化学会編「化学便覧」によった。

なお、比較例6および7については、それぞれNiおよびSnの熱伝導率を示した。

## 【0135】

## 6. 平版印刷版原版の感度

各平版印刷版原版をCREO社製プレートセッターTrendsetter 3244F（192チャンネルのマルチビーム搭載）で、各種パラメーター（Sr、Sd、bmslopeおよびbmcure）の調整を行った後、2400dpiで画像露光した。露光は、ドラム回転数および出力を段階的に変化させて行った。露光後、印刷機上で現像処理し、1%の網点を形成することができたエネルギー量を平版印刷版原版の感度とした。結果は第1表に示した。

## 【0136】

## 7. 耐刷性および耐汚れ性

露光した各平版印刷版原版について、印刷機に取り付け、湿し水を供給した後、インキを供給することにより印刷機上で現像処理を行い、引き続いて印刷を行った。ここで、印刷機としては小森印刷機社製の印刷機スプリントを用い、インキとしては大日本インキ化学工業社製のGeos墨を用い、湿し水としては富士

写真フィルム（株）製の湿し水EU-3の水希釈液（1：100）90vol%とイソプロパノール10vol%との混合物を用い、印刷する紙としては上質紙を用いた。

上記条件で印刷を行い、画像部にインキが着肉しなくなった枚数を測定して耐刷性の評価とした。結果は第1表に示した。

【0137】

また、上記条件で500枚印刷した後、平版印刷版を印刷機から取り外し、30分間室内に放置した後、再度印刷機に取り付け、湿し水の供給とインキの供給と紙の供給とを同時に開始し、印刷物の非画像部に対応する領域におけるインキの付着がなくなり、汚れのない非画像部を形成するまでの損紙の枚数を測定して、耐汚れ性の評価とした。損紙の枚数が少ないほど耐汚れ性に優れる。結果は第1表に示した。

【0138】

第1表から明らかなように、本発明の平版印刷版原版（実施例1～16）は、いずれも感度、耐刷性および耐汚れ性のすべてに優れる。

これに対して、粒子層がない場合（比較例1、4および5）、粒子層はあるが、粒子の平均粒径が小さすぎまたは大きすぎる場合（比較例2および3）、粒子層がなく、熱水により封孔処理がされている場合（比較例6）は、いずれも感度、耐刷性および耐汚れ性のうち少なくとも一つに劣る。

【0139】



【表1】

第 1 表 (その1)

|        | 陽 極 酸 化 皮 膜 |             |              |            | 粒 子 層                          |              |                   | 感 度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 耐 刷 性<br>(千枚) | 耐 汚 れ 性<br>(枚) |
|--------|-------------|-------------|--------------|------------|--------------------------------|--------------|-------------------|------------------------------|---------------|----------------|
|        | 電解液         | ワイヤード<br>処理 | 平均粒径<br>(nm) | 空隙率<br>(%) | 粒子                             | 平均粒径<br>(nm) | 熱伝導率<br>(W/(m・K)) |                              |               |                |
| 実施例 1  | シリカ酸        | あり          | 40           | 37         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15           | 36                | 280                          | 16            | 14             |
| 実施例 2  | シリカ酸        | あり          | 40           | 37         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15           | 36                | 280                          | 17            | 15             |
| 実施例 3  | シリカ酸        | あり          | 40           | 35         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10           | 36                | 300                          | 15            | 13             |
| 実施例 4  | シリカ酸        | あり          | 40           | 38         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50           | 36                | 280                          | 16            | 16             |
| 実施例 5  | シリカ酸        | あり          | 40           | 38         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100          | 36                | 280                          | 14            | 15             |
| 実施例 6  | シリカ酸        | あり          | 40           | 38         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 750          | 36                | 280                          | 14            | 15             |
| 比較例 1  | シリカ酸        | あり          | 40           | 40         | なし                             | —            | —                 | 300                          | 15            | 50             |
| 比較例 2  | シリカ酸        | あり          | 40           | 32         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5            | 36                | 400                          | 5             | 35             |
| 比較例 3  | シリカ酸        | あり          | 40           | 38         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1000         | 36                | 280                          | 6             | 50             |
| 実施例 7  | 硫酸          | なし          | 10           | 17         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15           | 36                | 330                          | 13            | 15             |
| 実施例 8  | 硫酸          | あり          | 15           | 75         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15           | 36                | 200                          | 14            | 17             |
| 実施例 9  | シリカ酸        | なし          | 20           | 22         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15           | 36                | 280                          | 14            | 18             |
| 実施例 10 | リン酸         | なし          | 80           | 35         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15           | 36                | 250                          | 15            | 20             |
| 比較例 4  | 硫酸          | なし          | 10           | 18         | なし                             | —            | —                 | 500                          | 1             | 60             |
| 比較例 5  | 硫酸          | あり          | 15           | 75         | なし                             | —            | —                 | 500                          | 10            | 60             |
| 比較例 6  | 硫酸          | あり          | 15           | 18         | 熱水による封孔処理                      |              |                   | 500                          | 1             | 20             |

【0140】

【表2】

第 1 表 (その2)

|       | 陽 極 酸 化 皮 膜 |           |               |            | 粒 子 層            |              | 感 度<br>( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) | 耐 腐 性<br>(千枚) | 耐 汚 れ 性<br>(枚) |
|-------|-------------|-----------|---------------|------------|------------------|--------------|------------------------------------|---------------|----------------|
|       | 電解液         | ボウイ<br>処理 | マイナ粒径<br>(nm) | 空隙率<br>(%) | 粒子               | 平均粒径<br>(nm) |                                    |               |                |
| 実施例11 | シリカ酸        | あり        | 40            | 38         | TiO <sub>2</sub> | 20           | 230                                | 15            | 16             |
| 実施例12 | シリカ酸        | あり        | 40            | 38         | ZrO <sub>2</sub> | 26           | 220                                | 16            | 15             |
| 実施例13 | シリカ酸        | あり        | 40            | 36         | ZrO <sub>2</sub> | 63           | 210                                | 15            | 17             |
| 実施例14 | シリカ酸        | あり        | 40            | 37         | SiO <sub>2</sub> | 20           | 200                                | 15            | 16             |
| 実施例15 | シリカ酸        | あり        | 40            | 35         | Ni               | 10           | 330                                | 12            | 30             |
| 実施例16 | シリカ酸        | あり        | 40            | 36         | Sn               | 10           | 300                                | 10            | 30             |

【 0 1 4 1 】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、熱を効率よく画像形成に利用することができ、高感度で耐刷性に優れ、かつ、非画像部の汚れの発生が抑制されているため、サーマルポジタイプおよびサーマルネガタイプのいずれにも好適に用いることができ、更には、機上現像タイプにも好適に用いることができ、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の平版印刷版原版の断面模式図である。

【図 2】 本発明の平版印刷版原版に用いられるアルミニウム支持体の作成における電気化学的粗面化处理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 3】 本発明の平版印刷版原版に用いられるアルミニウム支持体の作成における交流を用いた電気化学的粗面化处理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図 4】 本発明の平版印刷版原版の一例の断面の電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

- 1 平版印刷版原版
- 2 アルミニウム板
- 3 陽極酸化皮膜
- 4 アルミニウム支持体
- 5 粒子層
- 6 感熱層
- 7 マイクロポア
- 1 1 アルミニウム板
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a、1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット

17 電解液通路

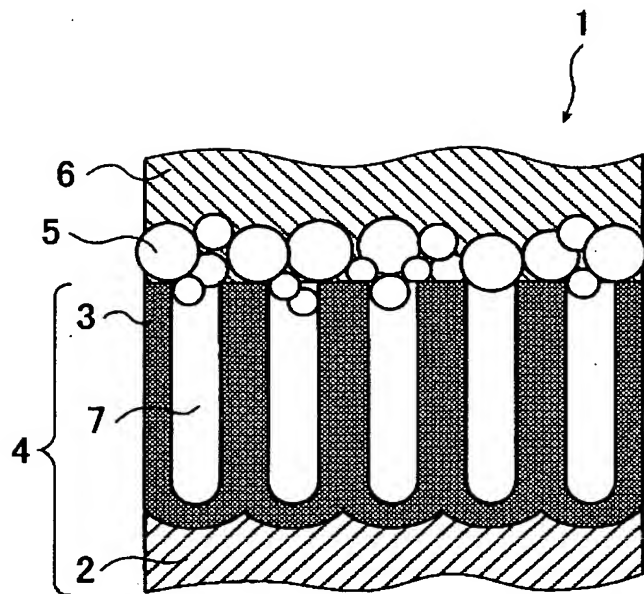
18 補助陽極

19 a、19 b サイリスタ

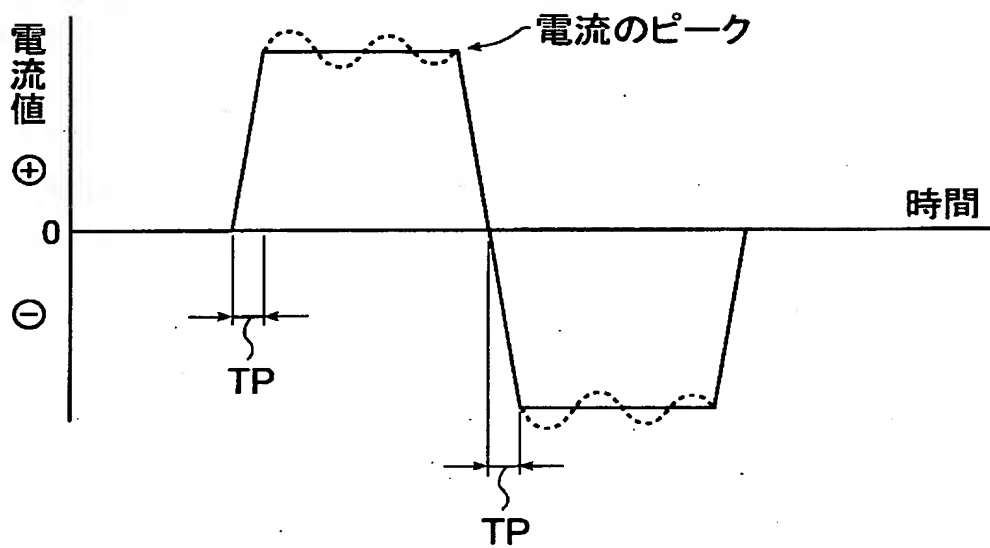
20 交流電源

【書類名】 図面

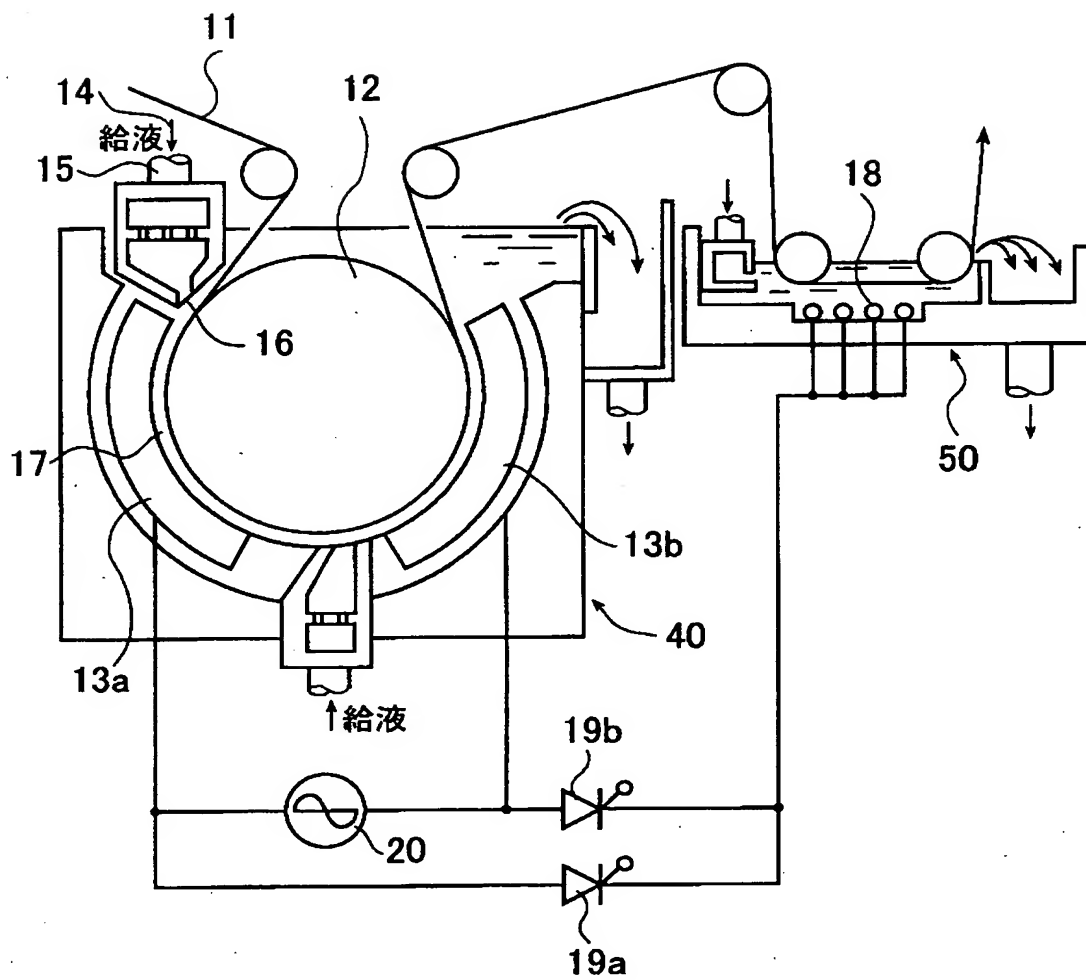
【図 1】



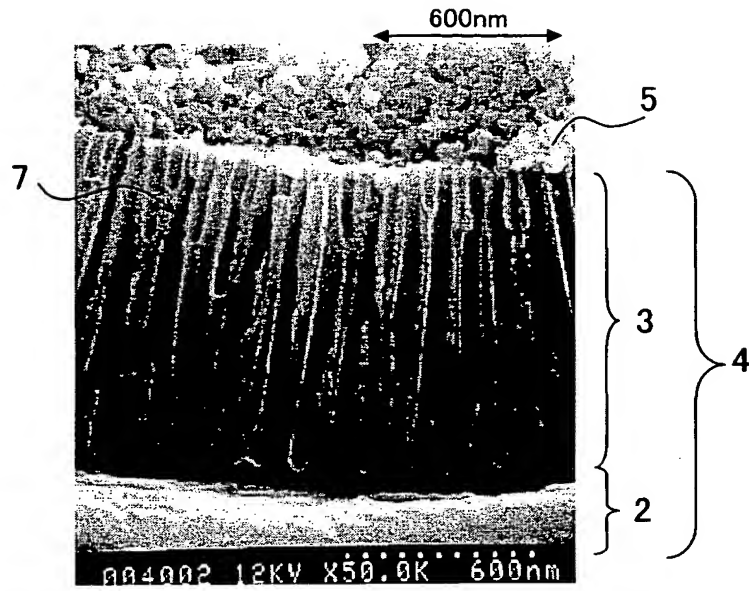
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱を効率よく画像形成に利用することができ、高感度で耐刷性に優れ、かつ、非画像部の汚れの発生が抑制された平版印刷版原版の提供。

【解決手段】 アルミニウム板に陽極酸化皮膜を設けてなるアルミニウム支持体上に、平均粒径 8 ～ 8 0 0 n m の粒子からなる粒子層、および、赤外線レーザー露光により画像形成することができる感熱層をこの順に有する平版印刷版原版。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社